Eine neue Synthese

des

Chinolins und seiner Derivate

nebst

Beiträgen zur Kenntnis der Chinolinderivate.

L. Chr. Knueppel.

Rostock.
CARL HINSTORFFS BUCHDRUCKEREI.
1898.

Eine neue Synthese
des
Chinolins und seiner Derivate
nebst
Beiträgen zur Kenntnis der Chinolinderivate.

Inaugural-Dissertation
der Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

L. Chr. Knueppel
aus
Hildesheim.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Dem Andenken

seines Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0113

Zur Darstellung von Chinolin und Chinolinderivaten wird jetzt fast ausschliesslich die schöne Synthese von Skraup angewandt. Dieselbe beruht bekanntlich darauf, dass eine aromatische Amidoverbindung mit Glycerin, einer aromatischen Nitroverbindung (meist Nitrobenzol) und Schwefelsäure erhitzt wird, wobei der Chinolinring aus der aromatischen Amidoverbindung und dem Glycerin unter Austritt von Wasser und Wasserstoff entsteht, welch' letzterer durch die Nitroverbindung oxydirt wird, die ihrerseits ebenfalls zur Bildung des Chinolins beiträgt.

Am reichlichsten und am glattsten wird das Anilin nach diesem Verfahren in Chinolin umgesetzt. Hierbei ist die Annahme naheliegend, dass die einfachen Verbindungen wie das Anilin und seine nächsten Derivate sich ganz naturgemäss leichter in die entsprechenden Chinoline überführen lassen, als die complicirteren Amide, und Skraup selbst war der Meinung, dass die Ausbeute mit steigendem Molekulargewichte entsprechend abnähme, aber es zeigte sich bei einem, in dieser Abhandlung beschriebenen, etwas abgeändertem Verfahren, dass selbst das hochmolekulare Amidoalizarin sich ebenso reichlich und leicht in das entsprechende Chinolin überführen lässt als das einfach constituirte Anilin. Nach dem ursprünglichen Skraupschen Verfahren geben allerdings auch schon die monosubstituirten Aniline vielfach

eine sehr geringe Ausbeute, und von diesen sind es wieder ganz besonders die Nitraniline, welche sich nur mit ganz minimalen Ausbeuten in die Nitrochinoline überführen lassen, aber immerhin erscheint die Skraupsche Synthese gegenüber den sonst bekannten Synthesen noch der bei weitem bequemste Weg, welcher zur Darstellung der Nitrochinoline führt. Bei einer Gelegenheit, wo es geboten war, das Nitrochinolin in grösseren Mengen darzustellen, wurde der Versuch gemacht, durch zweckmässige Änderung der Reaktionsbedingungen bessere Resultate zu erhalten.

La Coste hat zuerst das o- und p-Nitrochinolin nach dem Skraupschen Verfahren dargestellt und empfiehlt hierbei, nicht mehr als 25 g des Nitranilins in Reaktion zu bringen, weil sonst die schon an sich geringe Ausbeute noch schlechter wird. Bei dieser Darstellung machen sich besonders die grossen Harzmengen unangenehm geltend, welche bei der Neutralisation des Reaktionsproduktes ausfallen, sodass man genötigt ist, das Nitrochinolin aus diesen Harzmassen durch wiederholtes und anhaltendes Schütteln mit warmem Benzol auszuziehen, ein Verfahren, welches ebenso mühsam, wie wenig lohnend ist. Es kam zunächst darauf an, wollte man einen Versuch der Besserung der Reaktionsbedingungen machen, festzustellen, welche Ursachen dem schlechten Verlauf der Einwirkung zu Grunde liegen konnten. Es erschien von vorneherein wahrscheinlich, dass entweder der mehrstündigen Einwirkung der heissen conc. Schwefelsäure oder der oxydirenden Wirkung

des Nitrobenzols die Hauptschuld an der übergrossen Harzbildung beizumessen sei. Ein Versuch zeigte jedoch bezüglich der ersten Annahme, dass das Nitranilin ein mehrstündiges Kochen mit einer entsprechend conc. Schwefelsäure sehr wohl verträgt, und dass in dieser Richtung der Grund für den schlechten Verlauf der Reaktion nicht gesucht werden konnte, zumal auch die Schwefelsäure bei den Chinolinsynthesen mit mehr als der doppelten Gewichtsmenge Glycerin verdünnt wird. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, dass, wenn man eine weniger conc. Säure einwirken lässt, die Chinolinbildung erst bei Anwendung einer 75 – 78% Schwefelsäure beginnt, aber noch in sehr geringer Menge, die jedoch mit steigender Concentration in immer rascherem Verhältnis zunimmt. Nach dieser Erfahrung erschien es naheliegend, die Oxydationswirkungen des Nitrobenzols oder auch vielleicht der Nitrogruppe des Nitranilins als hauptsächliche, wenn nicht als alleinige Ursache der Harzbildung anzusehen, zumal schon Auerbach bei der Darstellung des Alizarinblaus, dessen Bildung durch Erhitzen von Nitroalizarin mit Glycerin und conc. Schwefelsäure für Skraup die Veranlassung zur Auffindung seines Verfahrens gewesen ist, die Vermutung ausspricht, dass das Auftreten der grossen Mengen von dunkel gefärbten Produkten der oxydirenden Wirkung der sich zersetzenden Nitrogruppe zugeschrieben werden müsse. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprach im vorliegenden Falle ganz besonders die reichliche Wasserbildung, welche sich bei der Umsetzung der

Nitraniline gegenüber der des Anilins unter sonst völlig gleichen Reaktionsbedingungen im Rückflusskühler bemerklich machten. Es liess sich durch Vergleich feststellen, dass die Wasserbildung im ersten Falle, nach der Anzahl der rückfliessenden Wassertropfen zu schliessen, über doppelt so gross war, als im letzteren. Ausserdem zeigte es sich auch, dass die Temperatur des Kolbeninhaltes bei der Einwirkung des Nitranilins trotz grösster Vorsicht immer weit höher lag, als bei der Umsetzung des Anilins. Bei den Erscheinungen lagen offenbar die im ersten Falle in weit grösserem Masse auftretenden Oxydationswirkungen zu Grunde, welche nur von dem Sauerstoff der zerfallenden Nitrogruppen herrühren konnten. Es ergiebt sich hieraus zweifellos, dass bei der Bildung des Nitrochinolins aus Nitranilin die Reaktion hauptsächlich auf Kosten der Nitrogruppe des Nitranilins erfolgt, und dass sich hierbei das Nitrobenzol nur in beschränktem Umfange beteiligt. Leitet man nämlich nach Beendigung der Reaktion einen Wasserdampfstrom durch das Reaktionsgemisch, so gehen weit grössere Mengen unzersetzten Nitrobenzols über, als dies im gleichen Falle beim Anilin geschieht. Ein besonderer Versuch zeigte auch, dass die Ausbeute an Nitrochinolin mindestens nicht schlechter ist, wenn bei der Reaktion das Nitrobenzol ganz fortgelassen wird. Es erscheint hiernach wahrscheinlich, dass überhaupt die Nitrogruppe des Nitranilins weniger beständig ist und den Sauerstoff leichter abgiebt als die des Nitrobenzols.

Im vorliegenden Falle kam es darauf an zu versuchen, das Nitrobenzol durch ein Oxydationsmittel zu ersetzen, welches befähigt ist, den Sauerstoff leichter, aber wiederum auch nicht schneller abzugeben, als nach dem Verlauf der Reaktion zur Herbeiführung des Ringschlusses eben erforderlich ist. Als ein solches zeigte sich nach einigen vergeblichen Versuchen in anderer Richtung die Arsensäure. Das Antimonpentoxyd und — tetroxyd, welche vorher in diesem Sinne versucht wurden, eignen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Glycerin-Schwefelsäuregemenge schlecht, obgleich z. B. das Anilin in beträchtlichen Mengen bei ihrer Einwirkung in Chinolin umgewandelt wurde, wobei die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion eine eigentümliche opalartige Fluoreszenz zeigte. Die Arsensäure hingegen erwies sich als ein Ersatzmittel des Nitrobenzols, welches alle nach den bisherigen Erfahrungen gewünschten Eigenschaften in sich vereinigte. Sie löst sich im Glycerin-Schwefelsäuregemisch nicht nur leicht beim Erhitzen, sondern sie ist auch gerade für solche Reaktionen als Oxydationsmittel besonders geeignet, welche im wesentlichen wie hier durch Fortnahme von Wasserstoff in einem bestimmten Stadium der Reaktion zustande kommen. Die Arsensäure verhält sich hier als ein passives Oxydationsmittel, indem sie den Ringschluss durch Aufnahme des demselben im Wege stehenden Wasserstoffs ermöglicht, wobei die [die Wasserbildung gleichsam erzwingende] Gegenwart der Schwefelsäure wesentlich mitwirkt. Dass bei der Chinolinbildung

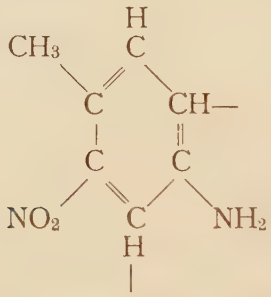
den Molekülen ein energisches Bestreben nach Ringbildung innewohnt, zeigt die Bildung des Chinaldins durch Einwirkung von Anilin, Paraldehyd und conc. Salzsäure ohne die Gegenwart eines Oxydationsmittels, indem die Moleküle den dem Ringschluss im Wege stehenden Wasserstoff einfach hinausstossen, der dann als freier Wasserstoff entweicht. Beim Chinolin und den im Benzolkern substituirten Chinolinen erfolgt der Ringschluss allerdings nicht so energisch, sodass ein Oxydationsmittel zu Hilfe kommen muss, welches den durch das Bestreben nach Ringbildung gelockerten Wasserstoff an sich nimmt. Die Vorzüge der Arsensäure vor dem Nitrobenzol erscheinen hauptsächlich darin begründet, dass die erstere den Sauerstoff sowohl leichter als auch schon bei niederer Temperatur abzugeben befähigt ist: denn die Reaktion verläuft viel gleichmässiger und bei ca. 10^0 niederer Temperatur als bei Gegenwart des Nitrobenzols. Bei der Bildung des p-Nitrochinolins geht die Reaktion ohne jede Harzbildung vor sich, wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird, während bei gesteigerter Temperatur leicht Harzbildung auftritt, sodass die Annahme wohl berechtigt erscheint, dass der Sauerstoff der Nitrogruppe erst bei höherer Temperatur in Reaktion tritt.

Dagegen verläuft die Umsetzung des o-Nitranilins, nicht so günstig, da sich hier eine relativ geringe Harzbildung nicht verhindern lässt. Hieran scheint nicht eine geringere Widerstandsfähigkeit der Base gegen die mehrstündige Einwirkung der heissen Schwefelsäure schuld zu sein. Es dürfte vielmehr

die räumliche Nähe der Nitrogruppe innerhalb des Moleküls gegenüber dem zu eliminirenden Wasserstoffe von Einfluss darauf sein, dass die Nitrogruppe zur Teilnahme an der Reaktion herangezogen wird. Es liegt allerdings der Gedanke nahe, dass die Stellung der Substituenten auf die Leichtigkeit des Ringschlusses einen mehr oder minder grossen Einfluss ausüben könnte, aber dem widerspricht die Thatsache, dass besonders die Toluchinoline ganz unabhängig von der Stellung und Gegenwart selbst zweier Substituenten den Ringschluss mit gleicher Leichtigkeit bewerkstelligen können, und dass der glatte Verlauf der Reaktion und damit die Grösse der Ausbeute auch hier hauptsächlich von der Stellung der Nitrogruppe abhängt. Befindet sich diese Gruppe in Parastellung, wo sie also räumlich gegenüber dem austretendem Wasserstoffe am entferntesten steht, so verläuft die Reaktion immer ausgezeichnet, mag sonst die Orthostellung besetzt sein wie beim p-Nitro-o-Toluidin oder nicht. Sie verläuft hingegen weit weniger gut, wenn die Nitrogruppe in Orthostellung steht, aber die Ausbeute ist in beiden Fällen gleich, ob die Parastellung frei oder wie beim o-Nitro-p-Toluidin durch die Methylgruppe besetzt ist.

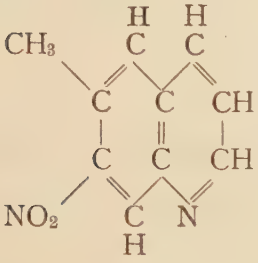
Anders verhält sich wiederum das Metanitranilin, je nachdem die Parastellung frei oder wie beim m-Nitro-p-Toluidin durch die Methylgruppe eingenommen wird, obgleich auch hier durch die Gegenwart und Stellung des Substituenten nicht die Leichtigkeit der Ringbildung beeinflusst, sondern nur

die Bildung eines Phenantrolins verhindert wird. Aber gerade das Beispiel des m-Nitro-p-toluidins scheint mit noch grösserer Wahrscheinlichkeit, als es beim Orthonitranilin der Fall ist, dafür zu sprechen, dass die Beständigkeit der Nitrogruppe im Verlauf der Reaktion wesentlich von ihren räumlichen Beziehungen gegenüber dem für den Ringschluss frei werdenden Wasserstoff abhängt. Beim m-Nitro-p-Toluidin kann der Ringschluss, da die beiden der Amidogruppe benachbarten Kohlenstoffatome unbesetzt sind, nach zwei verschiedenen Seiten hin stattfinden.

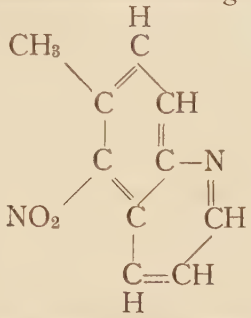


Es müssen sich hier demnach zwei Isomere, ein m-Nitro-Toluchinolin und ein ana-Nitro-Toluchinolin, bilden, je nachdem der neue Ring sich mit dem zur Nitrogruppe in Ortho- oder in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom verbindet. Wenn demnach die Voraussetzung berechtigt ist, dass die räumliche Nähe der Nitrogruppe innerhalb des Moleküls gegenüber dem zu eliminirenden Wasserstoffe von Einfluss auf ihre Beständigkeit bei der Umsetzung in die entsprechenden Chinoline ist, so muss hier offenbar die Nitrogruppe leichter zerfallen, wenn die Ringbildung

mit ihrem Ortho-, sie muss hingegen beständiger sein, wenn sie mit ihrem Parakohlenstoffatome erfolgt.

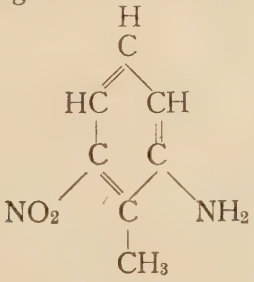


m-Nitro-p-Toluchinolin.



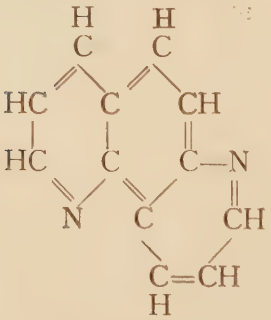
ana-Nitro-p-Toluchinolin.

Die Harzbildungen, welche bei der Bildung dieser beiden isomeren Verbindungen ziemlich reichlich auftreten, lassen nach den bisherigen Erfahrungn mit Sicherheit darauf schliessen, dass die Nitrogruppe wesentlich bei der Reaktion beteiligt war, aber die Thatsache, dass die Metaverbindung in beträchtlich grösserer Menge entstanden, macht es wahrscheinlich, dass ihre Beteiligung bei der Bildung der Anaverbindung grösser war, als es bei der Metaverbindung der Fall gewesen. Hiermit stimmt auch die bereits erwähnte Thatsache überein, dass die Verbindungen, welche die Nitrogruppe in Parastellung enthalten, sich am glattsten und ohne bemerkenswerte Harzbildung umsetzen lassen.

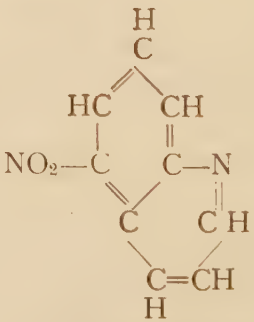


Man konnte hieraus schliessen, dass z. B. ein m-Nitro-o-Toluidin ($NH_2 : CH_3 : NO_2 = 1 : 2 : 3$) sich vielleicht noch besser in ein Chinolin überführen lässt, als ein p-Nitranilin; aber leider ist eine derartige Verbindung nicht bekannt.

Bei der Umsetzung des Metanitranilins scheinen im Grunde ähnliche Beziehungen obzuwalten, obgleich der Umstand, dass sein p-Kohlenstoffatom unbesetzt ist, einen wesentlich anderen Verlauf der Reaktion zur Folge hat. La Coste hat zuerst versucht, das Metanitranilin mittels der Skraupschen Synthese in das Chinolin überzuführen. Er bekam jedoch weder das Meta- noch das Ananitrochinolin, [welche er erwarten musste], sondern nur das Phenantrolin. Claus ersetzte später das Nitrobenzol durch Pikrinsäure und erhielt neben Phenantrolin auch das Metanitrochinolin. Auch bei Anwendung von Arsensäure bildet sich neben Metanitrochinolin nur das Phenantrolin und zwar beide in annähernd gleichem Verhältnisse und relativ guter Ausbeute. Das Ananitrochinolin, dessen Bildung man erwarten musste, bildete sich auch hier nicht.

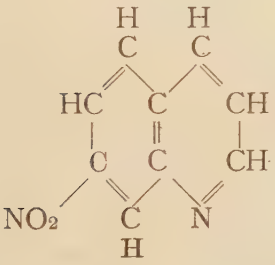


Phenantrolin.

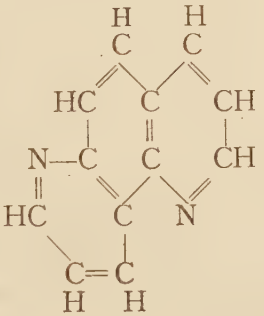


Ana-Nitrochinolin.

Diese auffallende Thatsache lässt sich daraus erklären, dass das primär gebildete Nitrochinolin dadurch, dass unter Zersetzung der Nitrogruppe ein zweiter Ringschluss erfolgt, in Phenantrolin übergeführt wird. Der bei diesem zweiten Ringschluss frei werdende Sauerstoff der Nitrogruppe offenbart sich auch durch die grossen Harzmengen, welche bei dieser Umsetzung entstehen. Da hier das ana-Nitrochinolin gar nicht, das m-Nitrochinolin und das Phenantrolin aber in annähernd gleicher Menge entstehen, so darf man wohl annehmen, dass sich das Phenantrolin nur aus primär oder intermediär gebildetem ana-Nitrochinolin gebildet hat, obgleich sich das m-Nitrochinolin in ganz gleicher Weise durch einen zweiten Ringschluss in Phenantrolin umsetzen kann.



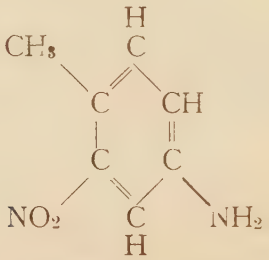
m-Nitrochinolin.



Phenantrolin aus m-Nitrochinolin.

Es wurde der Versuch gemacht, das gebildete m-Nitrochinolin (ohne es vorher zu isoliren) durch fortgesetztes Kochen in Phenantrolin überzuführen, aber es zeigte sich, dass das m-Nitrochinolin nicht in Phenantrolin übergeht, da die Menge des letzteren

nicht zunimmt. Es muss sich hiernach beim ana-Nitrochinolin der zweite Ringschluss viel leichter vollziehen, als dies bei der Metaverbindung geschehen kann. Da bei der Umsetzung des entsprechenden m-Nitro-p-Toluidins überhaupt kein Phenantrolin entsteht, sondern ana- und m-Nitrotoluchinolin, so kann der Grund hiervon nur der sein, dass das in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom von der Methylgruppe besetzt ist, und dass demnach der zur Bildung eines Phenantrolins erforderliche zweite Ringschluss nur nach dieser Seite hin erfolgt.

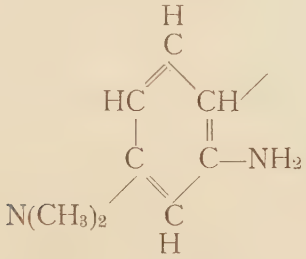


m-Nitro-p-Toluidin.

Diese Bevorzugung des Para- vor dem Ortho-Kohlenstoffatome kann nur lediglich auf der Eigenschaft des Chinolins als eines tertiären Amins beruhen, bei denen das Parakohlenstoffatom resp. dessen Wasserstoff ganz besonders reaktionsfähig ist. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Phenantrolins die beiden Ringschlüsse nicht gleichzeitig erfolgen, sondern dass sich der zweite Ring erst bildet, nachdem das ana-Nitrochinolin entstanden ist, und nachdem damit das Para-Kohlenstoffatom resp. sein Wasserstoff eine erhöhte Reaktionsfähigkeit erhalten hat. Das ana-Nitrochinolin

ist daher auch nur erhaltbar, wenn man den zweiten Ringschluss durch Besetzung des Para-Kohlenstoffatoms mit einem Substitutienten z. B. der Methylgruppe unmöglich macht, wie dies beim m-Nitro-p-Toluidin geschieht.

Nach diesen Beobachtungen war es von besonderem Interesse, zu untersuchen, wie sich ein tertiäres Amin wie das m-Amidodimethylanilin



beim Ringschluss erhalten würde. Bisher war nur das p-Dimethylchinolin bekannt, welches von La Coste dargestellt ist, dessen Bildungsweise von obigen Gesichtspunkten aus ein geringeres Interesse verdient, da bei ihm die für den Ringschluss in Frage kommenden Kohlenstoffatome in diesem Sinne gleichwertig sind. Nach der Arsensäure-Methode behandelt setzte sich das p-Amidodimethylanilin, wie zu erwarten war, leicht und glatt in das entsprechende Chinolin um. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei dem m-Amidodimethylanilin. Hier kam für die Ringbildung ein zur tertiären Amidogruppe in Ortho-Stellung befindliches Kohlenstoffatom in Betracht und ein in Parastellung befindliches. Es fragt sich hierbei, ob für den Ringschluss beide Kohlenstoffatome gleichwertig sind, wie beim p-Amidodimethyl-

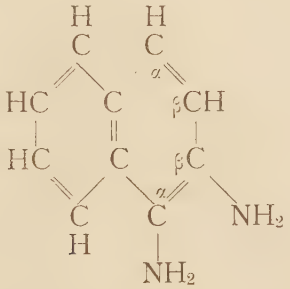
anilin oder ob das ein vor dem andern bevorzugt ist. Es war allerdings wahrscheinlich, dass in diesem Falle die Parastellung die bevorzugte sei, allein da bisher noch keinerlei Untersuchungen über den Einfluss der Substituenten auf die Leichtigkeit des Ringschlusses bei der Darstellung der Chinoline nach dem Skraupschen Verfahren angestellt waren, so durfte es immerhin von einigem Interesse sein, die Vermutung durch die Thatsache bestätigt zu sehen.

Der einheitliche Siedepunkt (310°), bei welchem das neue Chinolin überging, liess schon mit Wahrscheinlichkeit erkennen, dass sich nur eine einzige Verbindung gebildet hatte, und dass dies nur die Meta- und nicht die Anaverbindung sein konnte, war mit Sicherheit anzunehmen. Der Beweis hierfür war in diesem Falle leicht zu erbringen. Die Base wurde mit conc. HCl auf 180° im Druckrohre erhitzt, und die beiden Methylgruppen abgespalten. Es hatte sich nur die Metaverbindung gebildet.

Von den zahlreichen anderen Verbindungen, welche nach der Arsensäure-Methode behandelt wurden, geben die Amidophenole wahrscheinlich wegen ihrer relativ geringen Beständigkeit weniger erfreuliche Resultate. Dagegen lassen sich die Anisidine sehr gut in Chinolinbasen überführen. Es wurde auch die Beobachtung gemacht, dass für Verbindungen, welche zu ihrer Umsetzung besonders lange Zeit erfordern, wie die Sulfanilsäure und das α-Naphtylamin, die Arsensäure mit Vorteil durch das Arsenpentoxyd ersetzt wird, vielleicht aus dem Grunde, weil das

Arsenpentoxyd sich weit schwerer und langsamer im Glycerin-Schwefelsäuregemisch löst.

Bei den Naphtochinolinen ist besonders merkwürdig, dass das α-Kohlenstoffatom vor dem β-Kohlenstoffatom bei der Ringbildung energisch bevorzugt ist. Die Umsetzung des α-Naphtylamins, bei dem sich der Ringschluss mit dem weniger begünstigten β-Kohlenstoffatom vollzieht, erfordert mehr als die doppelte Zeit, wie beim β-Naphtylamin, und ist dann doch noch nicht vollkommen. Es wurde versucht, mittels des leicht zugänglichen 1,2 Naphtylendiamins



ein α-Amido-β-Naphtochinolin und damit ein Naphtochinolin von der noch unbekannten Anthracenform darzustellen, aber die grosse Reaktionsfähigkeit des α- vor dem β-Kohlenstoffatom verhindert eine solche Bildung. Denn der Ringschluss hatte sich trotz der Amidogruppe, welche das α-Kohlenstoff besetzt hielt, unter Hinausstossung derselben nur mit diesem Kohlenstoffatom vollzogen; es war unter Bildung von Ammoniumsulfat nur das β-Naphtochinolin entstanden. Das Ammoniumsulfat offenbarte sich beim Übersättigen der Flüssigkeit mit Natronlauge durch

starken Ammoniakgeruch. Dieselbe Beobachtung hat schon vorher Lellmann gemacht, welcher versuchte, das α-Nitro- und das α-Brom-β-Naphtylamin in ein entsprechendes Chinolin überzuführen. Er hatte ebenfalls (unter Hinausstossung des Broms und der Nitrogruppe) nur β-Naphtochinolin erhalten.

Ganz dieselben Verhältnisse zeigen sich beim α- und β-Amidoalizarin. Die α-Verbindung lässt sich ebenfalls sehr schwer umsetzen, wie das α-Naphtylamin, während das β-Amidoalizarin sich mit ausgezeichneter Ausbeute in das [bekannte] Alizarinblau überführen lässt. Sowohl dieses, wie das β-Naphtochinolin beweisen deutlich, dass Skraup im Irrtum war, als er auf Grund seiner Beobachtungen die Meinung aussprach, dass die Umsetzung mit steigendem Molekulargewichte der Verbindungen schwieriger wurde. Es wird bei Anwendung von Arsensäure das hochmolekulare Alizarinblau in [annähernd] eben so guter Ausbeute erhalten, wie das relativ einfach constituirte Anilin.

Werden die vorstehend erörterten Untersuchungen kurz zusammengefasst, so scheinen dieselben für folgende vier Punkte zu sprechen:

1) die Arsensäure giebt bei den Chinolinsynthesen den Sauerstoff leichter ab als das Nitrobenzol und gestattet dadurch den Verlauf der Reaktion bei niederer Temperatur.

2) Die Stellung und Zahl [bis 2] der Substitutenten, sowie die Grösse des Moleküls sind ohne Einfluss auf die Leichtigkeit des Ringschlusses.

3) Bei der Bildung der Nitrochinoline scheint die räumliche Entfernung der Nitrogruppe innerhalb des Moleküls gegenüber dem zu eliminirenden Wasserstoff von Einfluss darauf zu sein, ob der Sauerstoff der Nitrogruppe mehr oder weniger an der Reaktion teilnimmt.

4) Das zum tertiär gebundenen Stickstoff (des Chinolins oder der dimethylirten Amidogruppe) in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom erweist sich für den Ringschluss besonders bevorzugt.

Experimenteller Teil. I.

Die oben erörterte Reaktion verläuft so, dass die Arsensäure zu arseniger Säure reduciert wird: beim Chinolin würde sie also nach der Gleichung erfolgen:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,C_3H_8O_3 + 2\,H_3AsO_4 = 2\,C_9H_7N + 11\,H_2O + As_2O_3.$$

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich in folgender Weise:

1. Chinolin.

76 g Arsensäure, 145 conc. Schwefelsäure, 155 g Glycerin und 50 g Anilin werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt und nach Beendigung derselben nach ca. 2½ Stunden in mässigem Sieden erhalten. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und das Chinolin nebst etwa unangegriffenem Anilin im Wasserdampfstrom überdestilliert. Das Destillat versetzt man mit Salzsäure im Überschuss, fügt dann Natriumnitrit hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch beim Umschütteln bleibt und kocht bis alles Diazobenzol-

chlorid zerstört ist. Hierauf übersättigt man abermals mit Natronlauge, destilliert das Chinolin mit Wasserdampf über und extrahirt das Destillat mit Äther.

Ausbeute 46 g Chinolin

2. Orthotoluchinolin.

66½ g Arsensäure, 130 g concent. Schwefelsäure, 140 g Glycerin und 50 g Orthotoluchin werden am Rückflusskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt und nach Beendigung derselben nach ca. 3 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Hierauf wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und wieder wie das Chinolin behandelt.

Analyse: Ber. Procente: N 9,80
Gef. „ „ 10,03

3. Orthonitrochinolin.

51½ g Arsensäure, 100 g conc. Schwefelsäure, 110 g Glycerin und 50 g Orthonitranilin werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erhitzt. Man mässigt nötigenfalls die Heftigkeit der Reaktion durch Herausheben des Kolbens aus dem Sandbade und erhält die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion noch ca. 3 Stunden in gelindem Sieden. Alsdann verdünnt man den Kolbeninhalt stark mit Wasser, lässt längere Zeit stehen und filtriert den bräulichen

Niederschlag ab. Hierauf versetzt man nach und nach mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, wobei man die ersten Trübungen abermals abfiltriert. Das Orthonitrochinolin scheidet sich, sobald die überschüssige Säure abgestumpft ist, hierbei als eine braune, flockige Masse ab. Der Niederschlag wird abfiltriert nachdem er sich im Verlauf von einigen Stunden vollständig abgesetzt hat, und in alkoholischer Lösung durch kochen mit Tierkohle gereinigt. Die von der Tierkohle abfiltrierte Lösung wird mit Wasser versetzt, worauf die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrt. Die langen schwach gelblich gefärbten Nadeln des Orthonitrochinolins werden nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiss. Ausbeute 36 g.

Analyse: Ber. Procente: C 62,07, H 3,45
Gef. „ „ 61,16, H 3,66

4. Paranitrochinolin.

116 g Arsensäure, 220 g conc. Schwefelsäure, 240 g Glycerin und 112 g Paranitranilin werden am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion erhält man die Masse noch ca. $2^1/_2$—3 Stunden in mässigem Sieden, verdünnt hierauf den Kolbeninhalt stark mit Wasser und lässt bis zum anderen Morgen stehen. Den geringen dunklen Niederschlag filtriert man ab und versetzt die Flüssigkeit mit Natronlauge langsam bis zur alkalischen Reaktion. Hierbei erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem hellgrauen dicken Brei

von Paranitrochinolin. Man filtriert ab, lösst in verdünnter Salzsäure und kocht die Lösung 3—4 Stunden mit Tierkohle. Aus der von der Tierkohle abfiltrierten heissen Flüssigkeit füllt man das Paranitrochinolin krystallinisch durch Einleiten von Ammoniakgas. Falls das p-Nitrochinolin noch nicht rein weiss ist, so kocht man es nochmals in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Tierkohle, filtriert und versetzt das Filtrat mit Wasser bis zur milchigen Trübung, worauf die ganze Flüssigkeit zu langen, dünnen, rein weissen Nadeln erstarrt. Ausbeute 98 g.

Analyse: Ber. Procente: C 62,07, H 3,45, N 16,10.
Gef. „ „ 61,79, H 3,72, N 61,21.

5. Paradimethylamidochinolin.

31½ g Arsensäure, 60 g conc. Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 30 g p-Amidodimethylanilin werden vorsichtig am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Flüssigkeit nach ca. 3 Stunden im mässigen Sieden erhalten, dann mit Wasser verdünnt und längere Zeit stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat im Scheidetrichter mit Natronlauge schwach übersättigt, wobei sich das p-Dimethylamidochinolin als Öl abscheidet. Letzteres wird mit Äther gut ausgeschüttelt und ätherische Lösung mittels Aetzkalis sorgfältig getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das p-Dimethylamidochinolin als ein dickes, braunes Öl, welches im Wasserstoff-

strome destilliert wird. Das Dimethylamidochinolin erstarrt in der Vorlage bald zu einer buttergelben krystallinischen Masse. Ausbeute 25 g.

Analyse: Ber. Procente: N 16,28
Gef. „ „ 16,49.

6. Metanitrochinolin.

58 g Arsensäure, 120 g conc. Schwefelsäure, 120 g Glycerin und 56⅓ g Metanitranilin werden am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt und nach Beendigung derselben noch circa 3 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Hierauf verdünnt man den Kolbeninhalt stark mit Wasser und lässt bis zum andern Morgen stehen. Der Niederschlag wird alsdann abfiltriert und das Filtrat nach und nach vorsichtig mit verdünnter Natronlauge versetzt, wobei man die ersten Trübungen entfernt. Die ganze Flüssigkeit verwandelt sich hierbei in einen bräunlichen Krystallbrei. Die Krystalle resp. der Niederschlag werden abfiltriert und in alkoholischer Lösung einige Stunden mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wird mit Wasser bis zur milchigen Trübung versetzt, worauf ein Gemenge von Phenantrolin und Metanitrochinolin auskrystallisiert. Das Phenantrolin wird vom Metanitrochinolin mittels kalten Petroläthers getrennt.

Analyse:
Ber. Procente C 62,07, H 3,15, N 16,10
Gef. „ „ 63,31, H 3,57, N 16,39.

Wendet man statt Metanitranilin Metaphenylendiamin an, so erhält man als Reaktionsprodukt nur das Phenantrolin.

7. Metadimethylamidochinolin.

31½ g Arsensäure, 60 g conc. Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 30 g Metuamidodimethylanilin werden am Rückflusskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erhitzt. Nach Beendigung derselben erhält man die Flüssigkeit, welche bald eine tiefgelbe Färbung zeigt, noch circa 3 Stunden in ganz mässigem Sieden, verdünnt hierauf mit Wasser und lässt längere Zeit stehen. Alsdann bringt man die Flüssigkeit, nachdem eine etwaige Trübung abfiltriert ist, in einem geräumigen Scheidetrichter und übersättigt schwach mit Natronlauge, wobei sich das Metadimethylamidochinolin als ein gelbes Öl ausscheidet. Dieses wird mit Äther einige Male ausgeschüttelt und die ätherische Lösung gut mit Ätzkali getrocknet. Der Äther wird abdestiliert und das hinterbleibende Öl im Wasserstoffstrome destilliert. Das Metadimethylamidochinolin siedet constant bei 310°.

Analysen: Ber. Procente: C 76,74, H 6,98, N 16,28
Gef. „ „ 76,61, H 7,13, N 16,41.

Das Metadimethylamidochinolin ist ein gelbes Öl, welches nicht fest wird und sich beim Aufbewahren dunkelgrün färbt. Es färbt selbst in verdünnteter alkoholischer oder ätherischer Lösung intensiv gelbgrün. Ausbeute wie bei der Paraverbindung.

8 Parachinolinsulfosäure.

38 g Arsensäure, 80 g conc. Schwefelsäure, 90 g Glycerin und 50 g gut getrocknete Sulfanilsäure werden auf dem Sandbade am Rückflusskühler bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt und nach Beendigung derselben noch ca. 5 Stunden im Sieden erhalten. Hierauf verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser, lässt längere Zeit stehen und filtriert. Das Filtrat wird mit Bariumcarbonat neutralisiert, hierauf das Bariumsulfat und -carbonat abfiltriert und die erhaltene Lösung von chinolinsulfosaurem Barium durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Die von der Tierkohle abfiltrierte Flüssigkeit wird nun durch Eindampfen concentriert, das Barium mittels verdünnter Schwefelsäure gefüllt und das abgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert. Da sie leicht übersättigte Lösungen bildet, krystallisiert die Chinolinsulfosäure oft erst nach längerem Stehen aus.

Analyse: Ber. Procente: S 15,31
Gef. „ „ 15,05.

9. β-Naphtochinolin.

100 g Arsensäure, 200 g conc. Sckwefelsäure, 215 g Glycerin und 100 g käufliches β-Naphtylamin werden auf dem Ölbade am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Die Heftigkeit der Reaktion mässigt man nötigenfalls durch Herausheben des Kolbens aus dem Ölbade und erhält die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion noch ca. 3½ Stunden in mässigem Sieden, wobei man

zweckmässig die Temperatur zuletzt etwas mässigt. Man verdünnt hierauf stark mit Wasser, lässt längere Zeit stehen und filtriert den Niederschlag ab; alsdann versetzt man langsam mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Das Naphtochinolin scheidet sich hierbei als Öl ab, welches bald krystallisiert erstarrt. Den fast reinen Niederschlag des Naphtochinolins kocht man zwecks völliger Reinigung in alkoholische Lösung einige Zeit mit Tierkohle, filtriert und versetzt entweder die alkoholische Lösung mit Wasser oder lässt diese Lösung in Wasser eintropfen, worauf der das Naphtatochinolin sich krystallinisch abscheidet, oder man füllt es durch Einleiten von Salzsäuregas in feine alkoholische Lösung als salzsaures Naphtochinolin.

Ausbeute 92—93 g.

Analyse: Ber. Procente: C 87,15, H 5,03, N 7,82
Gef. „ „ 86,98, „ 5,30, „ 7,67.

10. β-Anthrachinolin.

16½ g Arsensäure, 60 g conc. Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 36 g β-Anthramin werden auf dem Ölbade langsam bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, wobei man die Heftigkeit derselben möglichst mässigt. Nach Beendigung der Reaktion erhält man die Flüssigkeit noch ca. 4 Stunden im Sieden, verdünnt mit Wasser und lässt längere Zeit stehen, worauf man filtriert und weiter wie beim Naphtochinolin verfährt.

Analyse: Ber. Procente: N 6,11
Gef. „ „ 6,34.

11. Dioxy-β-anthrachinolinchinon.

In einem ca. 2 L. fassenden Kolben werden 17 g Arsensäure in 150 g conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Abkühlen zu der klaren Lösung 45 g Glycerin gebracht und gut durcheinander geschüttelt. Hierauf bringt man in den Kolben nach und nach 30 g gut getrocknetes, gepulvertes β-Amidoalizarin unter sorgfältigem Umschütteln, wobei zum Schluss die ganze Masse zu einem rötlichen festen Brei erstarrt. Man erwärmt nun im Ölbade am Rückflusskühler langsam bis 105° und hält auf dieser Temperatur, bis der dicke Brei sich allmählich erweicht. Der Brei wird nochmals gut durcheinander geschüttelt und dann langsam bis ca. 110° erhitzt. Die Reaktion beginnt bei 108° und verläuft gelinde und gleichmässig. Nach Beendigung der ersten lebhafteren Reaktion, während welcher der Brei in eine dunkelrote Flüssigkeit übergeht, lässt man den Kolbeninhalt noch einige Zeit bei 110°, bis die Reaktion aufgehört hat, und giesst die ganze Flüssigkeit in kaltes Wasser. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert, mehrere Male gut mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und mittels Heisswassertrichter filtriert. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich das schwefelsaure Alizarinblau bald als schwerer brauner Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert und anhaltend bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Hierbei wird das schwefelsaure Blau zersetzt, und es hinterbleibt das freie Alizarinblau auf dem Filter als ein blauer

Teig. Dieses rohe Alizarinblau kann nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert werden und zeigt schon nach einmaliger Krystallication den Schmelzpunkt 270°.

Analyse: Ber. Procente: N 4,81
Gef. „ „ 5,04.

Experimenteller Teil. II.

Para-Amidochinolin.

Von den Nitro- und Amidochinolinen war bisher die Paraverbindung am wenigsten bekannt, weil das p-Nitrochinolin nicht durch Nitrieren erhaltbar und eigentlich nur mittels der Skraupschen Reaktion zugänglich ist, dieses Verfahren aber gerade für die Nitroverbindungen äusserst unerfreuliche Resultate bietet. Das o- und das ana-Nitrochinolin entstehen dagegen durch direktes Nitrieren des Chinolins. La Coste, welcher das p-Nitrochinolin zuerst dargestellt, hat ausser diesem und seinem salzsauren Salze nur sein Jodmethylat, die Amidoverbindung und deren salzsaures Salz beschrieben. Es war deshalb das nähere Studium dieser Verbindung von besonderem Interesse. La Coste reducierte die Nitroverbindung mittels Zinnchlorür. Für kleinere Mengen ist dieses Verfahren wohl brauchbar, für die Darstellung im grössern Massstabe aber ausserordentlich mühsam und relativ wenig ergiebig. Das Zinn lässt sich nur sehr schwer abscheiden und musste nach dem Eindampfen des Filtrats immer von neuem mit Schwefel-

wasserstoff ausgefällt werden. Es wurde deshalb nach einem bequemeren Reduktionsmittel gesucht, und als solches zeigte sich das Eisenpulver, welches in die siedende alkoholische Lösung bei Gegenwart eines Metallchlorids wie $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ in kleinen Portionen eingetragen wird. Es werden 100 g Nitrochinolin mit $^1/_2$ Liter 70% Alkohol übergossen, circa 8 g wasserfreies $CaCl_2$ hinzugefügt und durch den Kühler hindurch etwa 150 g Eisenpulver in kleinen Portionen langsam in die zum gelinden Sieden erhitzte Lösung eingetragen. Die Reduktion verläuft so etwas träge, sodas neben Amidochinolin beträchtliche Mengen von Azochinolin entstehen. Viel energischer ist sie dagegen, wenn eine kleine Menge gesiebter Tierkohle hinzugesetzt wird. Ihre Wirkung hierbei beruht wohl darauf, dass die in der Flüssigkeit umhergewirbelten Kohlenstückchen dem einfallenden Eisenpulver, welches sonst träge am Boden bleibt, als Träger dient und so eine bessere Berührung mit der Nitroverbindung verursacht. Man lässt nach dem Eintragen noch kurze Zeit sieden, und filtriert heiss ab. Beim Erkalten scheidet sich das nebenbei gebildete Azochinolin in gelbroten Nadeln ab. Dieses wird filtriert und der Alkohol abdestilliert. Es restiert alsdann ein dickes schwarzes Öl, welches von dem zurückbleibenden heissen Wasser überdeckt ist. Im evacuirten Exsiccator krystallisiert es zu einer derben, gefärbten Krystallmasse. Dieselbe wird im Mörser zerstossen und mit siedendem Äther ausgezogen, wobei die Verunreinigungen zurückbleiben. Der Äther wird ab-

destilliert, und das Amidochinolin bleibt als ein an der Oberfläche schwach gelblich gefärbter Krystallkuchen zurück. 100 g Nitrochinolin geben so circa 75 g reines Amidochinolin.

Analyse: 0,1206 g gaben 20,2 cc N bei 14^0 n. 759 mm.

	Berechnet;	Gefunden:
N	19,44%	19,51%

Thionyl-p-Amidochinolin.

$C_9H_6N \cdot N = SO.$

Das Thionylchlorid wirkt bekanntlich auf eine Amidoverbindung in der Weise ein, dass an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe die zweiwertige SO-Gruppe tritt, während der Wasserstoff sich mit dem Chlor zu freier Salzsäure vereinigt. Die Salzsäure ihrerseits verbindet sich einem Teil der freien Base zu einem salzsaurem Salze. Es musste demnach die Reaktion voraussichtlich in folgender Weise verlaufen:

$$2\,C_9H_6N \cdot NH_2 + SOCl_2 = C_9H_6N \cdot N = SO + C_9H_6N \cdot NH_2(HCl)_2.$$

Dementsprechend wurden unter sorgfältigem Abschluss feuchter Luft 10 g (2 Mol.) Amidochinolin in 100 g wasserfreiem Benzol gelöst. Zu der auf dem Wasserbade erwärmten klaren Lösung liess ich mittels Tropftrichters 4 g (1 Mol.) Thionylchlorid mit Benzol verdünnt durch den Kühler hindurch langsam eintropfen. Trotz der grossen Verdünnung wirkte das Thionylchlorid energisch ein. Jeder einfliessende Tropfen verursachte eine dicke gelbliche

Trübung, und es bedeckten sich bald Boden und Gefässwand mit einer rötlich gelben krystallinischen Kruste. Nach dem Eintropfen wurde der Kolbeninhalt noch 4—5 Stunden im Sieden erhalten und hierauf filtriert. Vom Filtrat wird das Benzol abdestilliert und seine letzten Reste unter vermindertem Druck sorgfältig entfernt. Es hinterbleibt ein hellbraunes Öl, welches beim Erkalten zu einem bräunlichgelben krystallinischen Kuchen erstarrt, der beim Eintauchen des Cefässes in heisses Wasser sofort wieder flüssig wird.

Dieses neue Thionyl-Amidochinolin ist so chlorfrei; bringt man es in Wasser, so sinkt es zu Boden und schmilzt beim Erhitzen des Wassers zunächst zu einem dunkelbraunem Öl, welches sich sichtbar zersetzt, indem es aus seiner Oberfläche SO_2 in Bläschen entweichen lässt. In Benzol und heissem Petroläther ist es leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in schönen schwefelgelben Nädelchen, welche einen angenehmen aromatischen Geruch besitzen und bei 64—65° schmelzen. Es ist wenig beständig und entwickelt beim Aufbewahren einen Geruch nach Schwefeldioxyd.

Anlysen: 0,1868 g gaben 0,2257 g Bariumsulfat.
0,2103 g gaben 27,2 cc N bei 18° und 753 mm.
0,1516 g gaben 0,3148 CO_2 und 0,0442 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
S	16,84%	16,59%
N	14,73 „	14,79 „
C	56,84 „	56,61 „
H	3,16 „	3,23 „ .

Der Rückstand welcher sich aus der Benzollösung abgeschieden hatte, war hellgelb, in Wasser leicht mit der für die Salze des Amidochinolins charakteristischen tiefgelben Farbe löslich und roch stark nach Schwefeldioxyd. Sein Aussehen sowohl, als sein Verhalten liessen nicht auf das bekannte salzsaure Salz des Amidochinolins schliessen, welches erwartet war. Eine nähere Untersuchung stellte fest, dass sich im wesentlichen ein Gemenge von salzsaurem Thionyl-Amidochinolin und des noch nicht bekannten Monochlorhydrats der Base ausgeschieden hatte. Es hatten sich also die bei der Reaktion frei werdenden 2 Mol. Salzsäure nicht mit einem Molekule sondern mit 2 Mol. der Base verbunden. Hieraus erklärte sich auch die geringe Ausbeute am Thionyl-Amidochinolin, welche etwa nur 2 g betrug. Bei wiederholten Versuchen wurden daher 3 Mol. der Base mit je einem Mol. Thionylchlorid in Reaktion gebracht, und so die Ausbeute bedeutend erhöht.

Monochlorhydrat des Amidochinolins.

$C_9H_6N \cdot NH_2, HCl$.

Zwecks näherer Untersuchung dieses Salzes, welches sich bei der Bildung der Thionylverbindung hauptsächlich abgeschieden, wurde dasselbe rein dargestellt.

10 g salzsaures Salz wurden in wenig Wasser gelöst, und in dieser Lösung 6,6 g (1 Mol.) der fein gepulverten Base eingetragen, wobei dieselbe, ob-

wohl in Wasser schwer löslich, sofort gelöst wird. In einen evacuirten Exsiccator gebracht, krystallisiert hieraus das Monochlorhydrat in dicken hellgelben Krusten feiner Nädelchen. Es ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert hieraus in schönen goldgelben Nadeln, welche bei 109° schmelzen, während das Dichlorhydrat in heissem Alkohol unlöslich ist und erst bei ca. 250° schmilzt.

Das Monochlorhydrat ist auch in Eisessig leicht löslich Setzt man zu dieser Lösung Essigsäureanhydrid, so krystallisiert das salzsaure Salz des Acetamidochinolins aus. Dies beweist, dass die Salzsäure an den Stickstoff des Pyridinkerns gelagert ist.

Analyse: 0,1802 g gaben 0,141 Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 19,66%	19,42%.

p-Amidochinolinmonothionaminsäure.

$C_9 H_6 N \cdot NH_2, SO_2$.

Leitet man in eine Lösung von Amidochinolin in wasserfreiem Äther sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd im langsamen Strome ein, so scheidet sich nach kurzer Zeit diese Verbindung als ein canariengelbes, krystallinisches Pulver aus, welches abfiltriert, mit Äther wiederholt gewaschen, abgepresst und im Exsiccator getrocknet wurde. Wegen ihrer Unbeständigkeit lässt sich diese Verbindung nicht umkrystallisieren.

Analyse: 0,3037 g gaben 0,3321 Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
S 15,39.	15,01.

Die Amidochinolinmonothionaminsäure schmilzt bei 124° unter Aufbrausen, indem das Schwefeldioxyd entweicht. Sie unterscheidet sich von allen bekannten Thionaminsäuren, welche weiss oder grau gefärbt sind, durch ihre schöne canariengelbe Farbe. Sie ist in Äther und Benzol unlöslich, in Alkohol erst beim Erwärmen und in Wasser sehr leicht löslich mit der für die Salze des Amidochinolins charakteristischen gelben Farbe.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung einige Tropfen Benzaldehyd, so scheidet sich ein hellgelbes Pulver, wahrscheinlich Benzaldehyd-Amidochinolinthionaminsäure, aus, welches in der Kälte in allen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser und Alkohol in der Hitze unter Zersetzung löslich ist, wobei sich der Geruch nach Benzaldehyd bemerklich macht. Die Analysen gaben keine stimmenden Zahlen.

Parachinylurethan.

$$CO\begin{matrix}NH.C_9H_6N.\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

Ganz ähnlich, wie das Thionylchlorid, wirkt der Chlorkohlensäureäthylester auf das Amidochinolin ein. Die Einwirkung desselben erfolgt entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_9H_6N.NH_2 + CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH.C_9H_6N\\OC_2H_5\end{matrix} + C_9H_6N.NH_2HCl.$$

Es wurde bei der Darstellung dieser Verbindung genau so verfahren, wie bei der Thionylverbindung. Beim Eintragen des Chlorkohlensäureesters (1 Mol.) in die Benzollösung des Amidochinolins (2 Mol.) scheidet sich genau wie bei der Bildung der Thionylverbindung am Boden und den Gefässwänden eine gelbe krystallinische Masse ab, welche im wesentlichen ein Gemenge der salzsauren Urethanverbindung mit dem Monochlorhydrat des Amidochinolins ist. Die grössere Beständigkeit dieser Produkte gestattet hier eine genauere Feststellung derselben, als dies bei der Darstellung der Thionylverbindung geschehen kann. Die Bildung des salzsauren Urethans erklärt sich daraus, dass ein Teil der freien Base mit niedergerissen wird. Der Chlorkohlensäureester befindet dann schliesslich im Überschuss und wirkt auf das abgeschiedene Monochlorhydrat der Base nach der Gleichung:

$$C_9H_6N\cdot NH_2,HCl + CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH\cdot C_9H_6N,HCl\\OC_2H_5\end{matrix} + HCl.$$

In der gleichen Weise verläuft auch die Reaktion bei der Bildung der Thionylverbindung.

Das durch Abdampfen des Filtrats erhaltene Chinylurethan wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Analysen: 0,2134 g gaben 24,6 cc N bei 20^0 und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96%	13,07%.

Das p-Chinylurethan krystallisiert aus heissem Alkohol in etwas bräunlich gefärbten Tafeln, welche

meistens zu einer festen Krystallmasse zusammengewachsen. Im Mörser zerrieben bildet es ein rein weisses Pulver, das bei 168° schmilzt. Es ist schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Benzol, weniger in Äther löslich.

Das salzsaure Salz des p-Chinylurethans krystallisiert auf Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung in fast weissen Nadeln aus, welche sich aus heissem Alkohol umkrystallisieren lassen. Es ist in Wasser leicht löslich.

Wie aus dem Verlauf der Reaktion hervorgeht, ist die Ausbeute an Chinylurethan, wie die der Thionylverbindung, nur eine geringe. Es lässt sich dagegen einfacher und mit sehr guter Ausbeute in Eisessiglösung darstellen.

Es wurden 5 g (½ Mol.) Natrium in ca. 200 g Eisessig gelöst und 30 g (1 Mol.) Amidochinolin hinzugefügt. Zu der klaren Lösung lässt man unter Kühlung 22 g (1 Mol.) Chlorkohlensäureester mit Eisessig verdünnt langsam einlaufen, wobei die tiefgelbe Farbe der Lösung allmählich verschwindet und in ein wässriges Rot übergeht. Man lässt einige Zeit stehen, während welcher sich Kochsalz abscheidet, verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit Ammoniak. Der weisse Niederschlag wird abfiltriert und aus Alkohol krystallisiert. In geringer Menge bildet sich nebenbei das Acetamidochinolin, welches beim Umkrystallisieren im Alkohol gelöst bleibt.

p-Acetamidochinolin.

$$C_9H_6N \cdot \overset{-H}{N}—CO\text{-}CH_3.$$

Diese Verbindung lässt sich am besten durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid zu einer Lösung der Base in Eisessig erhalten.

Zu einer Lösung von 60 g Amidochinolin in ca. 400 g Eisessig lässt man 50 g Essigsäureanhydrid mit Eisessig verdünnt langsam unter Umrühren einlaufen, wobei eine erhebliche Erwärmung eintritt: Die charakteristische tiefgelbe Farbe des essigsauren Salzes der Base verschwindet allmählich und geht in ein schwaches Rot über. Man lässt einige Stunden stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisiert unter Zusatz von Eis vorsichtig mit Ammoniak, wobei die ganze Flüssigkeit breiartig erstarrt. Die Verbindung wird abfiltriert und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisiert. 60 g Base gaben ca. 53 g rein weisses Acetamidochinolin.

Analyse:

0,1812 g gaben 23,8 cc bei 16^0 und 751 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,05%	15,12%.

Das Acetamidochinolin krystallisiert aus heissem Wasser in schönen weissen Nadeln, die bei 138^0 schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, ziemlich löslich in heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Äther. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Acetyl-

gruppe leicht abgespalten. Das Acetamidochinolin hat noch stark basische Eigenschaften und bildet gut krystallisierende Salze.

Das salzsaure Acetamidochinolin.

$$C_9H_6N.\overset{-H}{N}—COCH_3, HCl.$$

Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Acetamidochinolins die erforderliche Menge Salzsäure, so krystallisiert in kurzer Zeit das salzsaure Salz in schneeweissen, büschelförmig geordneten Nadeln aus. Dieselben werden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Man kann sie umkrystallisieren, indem man ihre wässerige Lösung mit Alkohol versetzt.

Analyse: 0,2135 g gaben 0,1394 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	15,95%	16,11%.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich; die wässerige Lösung ist farblos und wird beim längern Kochen intensiv gelb, indem sich das Salz zersetzt.

Besonders charakteristisch und bemerkenswert ist das salicylsaure und das weinsaure Salz des Acetamidochinolins.

Salicylsaures Acetamidochinolin.

$$C_9H_6N.\overset{-H}{N}—CO.CH_3, C_6H_3\begin{matrix}—COOH.\\—OH.\end{matrix}$$

Zu seiner Darstellung werden Salicylsäure und Base im molekularen Verhältnis in Alkohol gelöst,

die Lösung eingedampft und die zurückbleibende Krystallmasse zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Aus Wasser krystallisiert das Salz in weissen, seidenglänzenden, zu grossen Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 140° schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Analyse:

0,12905 g gaben 9,6 cc N bei 17° und 755 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 8,56%	8,55%.

Weinsaures Acetamidochinolin.

$$3\,C_9H_6N\cdot N\overset{H}{\text{—}}CO\,CH_3,\ 4\,C_6H_4O_6.$$

Zu einer Lösung des Acetamidochinolins in viel Alkohol setzt man unter Umrühren eine alkoholische Lösung von Weinsäure, worauf das Tartrat in weissen, seidenweichen, drusenförmig geordneten Nädelchen auskrystallisiert. Aus Wasser umkrystallisiert schmilzt es bei 226°.

Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol.

Analyse:

0,2252 g gaben 14,8 cc N bei 22° und 765 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,25%	7,46%.

Jodmethylat des Acetamidochinolins.

$$C_9H_6N\cdot N\overset{-H}{\underset{-OC-CH_3}{}},\ CH_3J$$

Es entsteht durch mehrstündiges Erhitzen des Acetamidochinolins mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 100° im Druckrohr. Das Jodmethylat scheidet sich auch aus der siedenden Lösung der Acetverbindung in Benzol auf Zusatz des Jodmethyls in gelben Nadeln aus. Es ist schwer in Alkohol und Benzol, leicht in heissem Wasser löslich. Aus Wasser krystallisiert bildet es feine gelbe Nadeln, welche bei 268° schmelzen.

Analyse: 0,2201 g gaben 0,1587 AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J . 38,72 %	38,93%.

p-Benzoylamidochinolin.

$$C_9H_6N\cdot N\overset{-H}{\underset{-CO-C_6H_5}{}}.$$

Zu der ätherischen Lösung des Amidochinolins wurde nach und nach die berechnete Menge Benzoylchlorid nebst einer entsprechenden Menge wässeriger Natronlauge hinzugesetzt, und die ganze Flüssigkeit durchgeschüttelt. Hierbei scheidet sich das Benzoylamidochinolin an den Gefässwänden als rötlich gelbe krystallinische Kruste ab, welche sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren lässt. Es krystallisiert in schwach gelblichen, derben Nadeln, welche bei 169° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Analyse:

0,1617 g gaben 15,8 cc N bei 13° und 760 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N · 11,29%	11,44%.

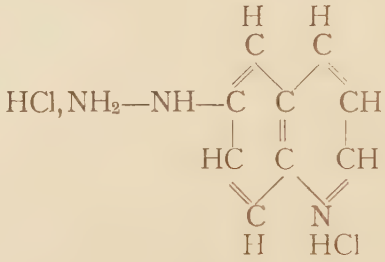
Das Benzoylamidochinolin bildet wie die Acetverbindung gut krystallisierende Salze, welche sich ebenso erhalten lassen, wie dessen Salze. Am schönsten krystallisiert das schwefelsaure Salz, welches sich aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelblichweissen Nadeln ausscheidet. Das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln mit einem rötlichen Schimmer und ist in Wasser am leichtesten löslich. Das salpetersaure Salz bildet bräunlich gelbe Warzen, die ziemlich schwer in Wasser löslich sind.

p-Chinylhydrazin.

$C_9H_6N \cdot NH—NH_2$

Wird das p-Amidochinolin in der gewöhnlichen Weise diazotirt und die berechnete Menge Zinnchlorür in starker Salzsäure hinzugefügt, so fällt das Zinndoppelsalz des Hydrazins als dicker orangegelber Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltriert, mit starker Salzsäure gewaschen, abgepresst und in viel heissem Wasser gelöst. Durch diese Lösung leitet man alsdann einige Stunden hindurch einen starken Strom von Schwefelwasserstoff, bis alles Zinn ausgefällt ist. Das Zinn wird abfiltriert und das Filtrat, eine wässerige Lösung des salzsauren p-Chinylhydrazins, auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt eine helle bräunlich-gelbe Krystallmasse,

welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol unlöslich ist. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol bis zur leichten Trübung, so krystallisiert das salzsaure Hydrazin in sehr schönen, hell-bräunlich gelben Nadeln aus. Die Analyse bestätigte die Formel:



Analyse:

0,1468 g gaben 22,5 cc N bei 14° und 761 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,10%	18,05%
Cl	30,6%	30,72%.

Das freie Hydrazin konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Auf Zusatz von Ammoniak, Sodalösung oder Natronlauge zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällt es in dicken bräunlichen Flocken aus, welche sich rasch verminderten, indem in kurzer Zeit teilweise Verharzung eintrat, wobei sich ein intensiver Geruch nach Chinolin bemerklich machte. Auch die freien Azobasen des p-Amidochinolins verharzen sehr leicht und sind kaum krystallinisch rein erhaltbar. Es scheint demnach, dass die zweiatomigen Gruppen – NH—NH— und —N=N— im Chinolin in Parastellung bei den freien Basen von geringer Beständigkeit sind, während

dagegen die zugehörigen Salze sehr beständig sind und ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen besitzen.

Benzaldehyd-p-Chinylhydrazon.

$C_9H_6N.NH—N=CH.C_6H_5$.

Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren p-Chinylhydrazins mit Natriumacetat und fügt Benzaldehyd hinzu, so tritt eine rötlich-gelbe Trübung ein und es setzt sich beim Schütteln eine feste krystallinische Masse an den Gefässwänden ab. Dieses Benzaldehyd - Chinylhydrazon krystallisiert aus Wasser in langen gelbroten Nadeln, aus Alkohol in rubinroten, glänzenden würfelförmigen Krystallen, welche bei 205° schmelzen.

Analyse:

0,1181 g gaben 17,8 cc N bei 21° und 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 17%	17,10%.

p-Chinolinsemicarbazid.

$C_9H_6N.NH.NH—CO—NH_2$.

Auf Zusatz von cyansaurem Kalium zu einer Lösung von salzsaurem Hydrazin in Wasser setzt sich nach kurzer Zeit am Boden und den Gefässwänden ein derb krystallinischer weissgelber Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Diese Verbindung, das Semikarbazid, ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisiert

aus heissem Alkohol in schneeweissen, glänzenden Nädelchen, welche bei 234° schmelzen.

Analyse:

0,1612 g gaben 39 cc N bei 19° und 763 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 27,72%	27,91%.

p-Chinylhydrazon der Brenztraubensäure.

$C_9H_6N.NH.N=C(CH_3)-COOH$.

Versetzt man die conc. wässerige Lösung des salzsauren Hydrazins mit Brenztraubensäure, so entsteht sofort ein orangeroter dicker Niederschlag, welcher in kurzer Zeit krystallinisch wird. Diese Verbindung ist das salzsaure Hydrazon der Brenztraubensäure. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es gut ausgebildete orangerote Nadeln, welche bei 201° schmelzen. Dieselben sind in heissem Wasser schwer löslich.

Analyse:

Berechnet:	Gefunden:
N 18,34%	18,23%.

Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Hydrazins zuerst mit Natriumacetat und fügt sodann Brenztraubensäure hinzu, so fällt das freie Hydrazon als ein hellgelber pulveriger Niederschlag aus, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet bildet das Hydrazon ein lebhaft hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 189° schmilzt.

Analyse:

0,1726 g gaben 28 cc N bei 18° und 752 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 18,34%	18,53%.

p-Azochinolin

$C_9H_6N.N=N.NH_6C_9$.

Diese Verbindung bildet sich bei der Reduktion des p-Nitrochinolins in alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Metallchlorids mittels Eisenpulvers und scheidet sich aus der vom Eisen abfiltrierten Lösung beim Erkalten in langen gelbroten, feinen Nadeln aus. Das Azochinolin lässt sich aus Alkohol noch besser aus Benzol umkrystallisieren und bildet glänzende orangerothe Nädelchen, welche bei 248° mit blutroter Farbe schmelzen.

Analyse:

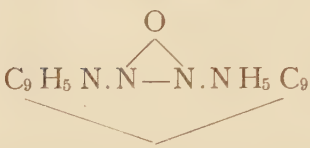
0,1962 g gaben 33,9 cc N bei 23° und 769 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 19,72%	19,71%.
C 76,05%	76,20%.
H 4,22%	4,36%.

0,1811 g gaben 0,5061 g CO_2 und 0,0716 g H_2O.

Das Azochinolin ist in verdünnten Säuren mit gelbroter Farbe leicht löslich. Das salzsaure Salz wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die Benzollösung der Base erhalten und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dunkel-orangerote, glänzende Nadeln.

Para-Azoxy-Dichinyl.



Diese Verbindung wurde bei dem Versuche erhalten, das Azoxy-Chinolin aus Nitrochinolin in heisser methylalkoholischer Lösung durch Einwirkung von Natriummethylat darzustellen. Sie bildet sich nur in concentrirten Lösungen, während in verdünnter Lösung unter reichlicher Schmierenbildung verschiedene Produkte entstehen, die sich schwer reinigen und isoliren lassen.

Lässt man in die siedende Lösung von 20 g Nitrochinolin in 100 g Methylalkohol eine Lösung von 18 g Natrium in 130 g Methylalkohol mittels Tropftrichters langsam einfliessen, so scheiden sich aus der siedenden Flüssigkeit erst langsam, dann immer reichlicher goldgelbe Nadeln aus, sodass in wenigen Minuten der ganze Kolbeninhalt zu einem gelben krystallinischen Brei von Nadeln erstarrt ist. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat wieder zum Sieden gebracht, bis der Kolbeninhalt bald abermals zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Nach dem Abfiltrieren und weiterem Erhitzen wird jetzt die Abscheidung gering und die bis dahin klare Flüssigkeit wird schliesslich schmutzig dunkelgrün. Dieser grüne Farbstoff ist wahrscheinlich das isomere Axyazo-Dichinyl. Er ist in Natronlauge mit tiefgrüner Farbe löslich und krystallisiert aus Alkohol in dunkel violetten

Nadeln, welche aber bisher nicht analysenrein erhalten werden konnten. Die zuerst abgeschiedenen goldgelben Nadeln sind unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol, reichlicher in Toluol und Xylol und schmelzen noch nicht bis 280°. Die Analysen gaben auf obige Formel stimmende Zahlen.

Analysen:

0,1311 g gaben 21 cc N bei 18° und 780 mm.
0,1823 g gaben 0,4833 CO_2 und 0,0574 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,72%	18,73%.
C	72,49%	72,29%.
H	3,36%	3,51%.

Das Azoxy-Dichinyl ist in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht, in Salzsäure dagegen ganz unlöslich. Auf Zusatz von Salzsäure oder Kochsalz zu der schwefelsauren Lösung scheidet sich langsam ein schweres, tiefrotes Pulver ab, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich nicht umkrystallisieren lässt. Die Analysen gaben annähernd stimmende Zahlen für das Dichlorhydrat des Azoxy-Dichinyl. Auf Zusatz von Kaliumdichromatlösung zur schwefelsauren Lösung fällt ein dicker roter Niederschlag, welcher nicht näher untersucht wurde und wahrscheinlich die Dichromatverbindung des Azoxychinyls ist.

p-Azo-Dichinyl.

$$C_9H_5N.N=N.NH_5C_9$$

Das Azoxy-Dichinyl lässt sich auf dem gewöhnlichen Wege kaum reduciren. Wegen seiner Unlöslichkeit

in Salzsäure ist es mittels Zinnchlorür nicht reducierbar, und seine Reduktion sowohl in saurer als in alkoholischer Lösung ergab nur verharzte Produkte, aus denen sich keine krystallinische Verbindung isolieren liess. Hingegen gelingt es ihm den Sauerstoff zu entziehen, wenn man es mit Eisenpulver gut vermengt und in einer Retorte im Wasserstoffstrome stark erhitzt. Das Azo-Dichinyl setzt sich hierbei in langen seidenglänzenden Nadeln im Retortenhalse fest, aus dem es sich leicht entfernen lässt. Aus Xylol umkristallisiert bildet es glänzende, etwas gelblich gefärbte Nadeln, welche bis 280° noch nicht schmelzen, während das Azochinolin, welches nur zwei Wasserstoffatome weniger hat und daher annähernd gleiche Analysenzahlen aufweist, bei 248° schmilzt. Das Azo-Dichinyl ist in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure leicht löslich, sonst sind seine Löslichkeitsverhältnisse wie die des Azoxy-Dichinyls.

Analysen:

0,1254 g gaben 21,2 cc N bei 14° und 764 mm.

0,2034 g gaben 0,5711 g CO_2 und 0,0677 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,86%	19,93%.
C	76,60%	76,55%.
H	3,54%	3,68%.

p-Chinolin-Azo-p-Dimethylamidobenzol.

$C_9H_6N.N=N-C_6H_4N(CH_3)_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man dem diazotierten p-Amidochinolin die berechnete Menge

Dimethylanilin in Eisessig gelöst hinzusetzt und nach einiger Zeit etwas conc. Salzsäure hinzufügt. Die salzsaure Azoverbindung scheidet sich dann als ein dunkelroter Niederschlag ab, der in heissem Alkohol mit carminroter Farbe leicht löslich ist und aus dieser Lösung in stahlblauen, glänzenden Nädelchen krystallisiert. Dieselben sind in Wasser unlöslich in Alkohol, Eisessig und salzsäurehaltigem Wasser mit schöner carminroter Farbe löslich. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Natriumacetat, so fällt ein gelbbrauner flockiger Niederschlag aus welcher in ganz kurzer Zeit verharzt und deshalb nicht rein krystallinisch erhalten werden konnte. Da auch andere Azobasen des p-Amidochinolins im freien Zustande eine ähnliche Unbeständigkeit zeigten, und schwer analysenrein zu erhalten waren, so wurde ihre weitere Untersuchung einstweilen eingestellt.

Analyse:

0,2381 g gaben 33,2 cc N bei 16^0 und 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 16,04%	16,21%.

Versuche, diese Verbindung zu sulfurieren, hatten keinen Erfolg.

p-Diazo-amidochinolin.

$C_6H_5N=N-NH.C_9H_6.N.$

Versetzt man Diazobenzolchlorid mit der berechneten Menge Amidochinolin in stark verdünnter alkoholischer Lösung, so krystallisiert in kurzer Zeit

das salzsaure Diazoamidochinolin in schönen roten Nadeln aus, welche sich aus heissem Alkohol umkrystallisieren lassen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht mit schöner roter Farbe löslich. Die wässerige Lösung ist jedoch wenig beständig, indem sie bei längerem Stehen einen Teil des Diazoamidochinolins als freie Base abscheidet.

Analyse: 0,2014 gaben 0,1014 g AgCl.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$C_6H_5N=N-NH.C_9H_6N,HCl$	
Cl 12,47%	12,41%.

Auf Zusatz von Natriumacetat zur salzsaure Lösung desselben scheidet sich das Diazoamidochinolin als ein orangegelber Niederschlag ab, welcher aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, orangegelben Nadeln krystallisiert. Dieselben schmelzen bei 142° und sind unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol, weniger in Äther löslich. Alle Versuche, diese Verbindung in die isomere Azoverbindung umzulagern, blieben ohne Resultat, da jedesmal Verharzung eintrat

Analyse:

0,1684 g gaben 32,8 (Vol) cc N bei 18° und 761 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 22,58%	22,44%.

Jodmethylat des p-Diazoamidochinolins.

$C_6H_5N=N.NHC_9H_6N,CH_3J.$

Das Jodmethylat des Diazoamidochinolins wurde auf dem gewöhnlichen Wege durch Erhitzen der

freien Base in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl im Wasserbade im Druckrohr erhalten. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet es glänzende, tief rotbraune, feine Nädelchen, welche bei 220° schmelzen und in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind.

Analyse: 0,2839 g gaben 0,1702 g Jodsilber.

Berechnet:	Gefunden:
J 32,56%	32,11%.

Diese Arbeit wurde im chem. Universitäts-Laboratorium auf Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis angefertigt; und sage ich meinem hochverehrten Lehrer für seinen allzeit wirksamen Rat und Beistand auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank.